文章编号: 1001-0580(2009)05-0626-02 中图分类号: R 155.5+1 文献标志码: A

【检验技术】

膨化食品中微量铅 ID - ICP - MS检测*

余晓刚[1],邹向宇[1],颜崇淮[1],徐芳[2],沈晓明[1]

关键词: 同位素稀释电感耦合等离子体质谱(ID - ICP - MS);膨化食品;微量铅

膨化食品是儿童经常食用的一种食品。铅是一种对儿童的生长发育,学习记忆有害的微量元素。准确测定儿童膨化食品中微量铅的含量,评估儿童日常铅暴露水平,对维护儿童的正常生长发育有着重要意义。同位素稀释等离子体质谱(isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry, ID - ICP - MS)由于具有较高的测量灵敏度和精密度以及具有理想的检出限,已成功地用于地质样品[1]、食品[2]、生物样品[3]中痕量元素的测定。本实验利用螯合阳离子树脂(D401)柱对膨化食品中的微量铅进行预分离、富集,用铊作为内标,应用 ID - ICP - MS对市售的几种儿童膨化食品中的微量铅进行测定。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 仪器与试剂 7500ce型电感耦合等离子体质谱仪(美国 Agilent公司);螯合阳离子树脂 D401(江苏色可赛思树脂有限公司);Element型纯水器(美国 MilliQ公司);MARS型微波消解装置、55 ml的聚丙稀酰胺样品消解罐(美国 CEM公司)。优级纯硝酸(苏州晶瑞化学有限公司);铅同位素稀释剂 SRM982(美国国家标准局);环境样品混合标准液(美国 Agilent公司,批号 5138 - 4688);混合内标(美国 Agilent公司,批号 5183 - 4680);0.1 mol/L NH_4Ac缓冲溶液(美国 Sigma公司);调谐液(美国 Agilent公司,包括 10 μg/ml Li, Co, Ce, Tl)。

1.1.2 等离子体质谱仪工作条件 使用调谐液对等离子体质谱仪进行调谐,等离子体功率为 1400 W,采样深度为 10 mm,载气流速为 0.8 L/min,尾吹气流速为 0.24 L/min,等离子气流速为 15 L/min,辅助气流速为 0.91 L/min,雾化器为同心型,扫描 1 000次,重复 6次。

1.2 实验方法

1.2.1 样品消解 精密称取上海市本地销售的儿童膨化食品样品约 0.15 g(精确到 0.000 1 g),将称取的样品置于 55 ml的聚丙稀酰胺消解罐内,准确加入铅的同位素稀释剂 SRM982,再加入 1.5 ml优级纯的硝酸,将装配好的消解罐置于 MARS型微波消解器中进行样品消解。在消解结束后将消解液加热赶酸,冷却后加入 NH_4Ac缓冲溶液调节 pH,震荡混匀,过柱。

1.2.2 样品富集 将螯合阳离子浸泡在 0.1 mol/L NH_4Ac缓冲溶液中约 48 h,然后装入到 3 ×11.8 cm的一次性针筒里,装填高度为 8 cm,用超纯水、稀硝酸(5%, v/v)反复淋洗。将消解液加入到上述的过滤柱中,利用超纯水淋洗消解液中的基体物质,再用稀硝酸(5%, v/v)洗脱螯合的铅,接收洗脱液待测,以 0.1 mol/L NH_4Ac缓冲溶液为空白。

1.2.3 样品测定 利用在线加入法,以 1 μg/ml的 Tl作为内标,在对 ICP - MS进行调谐后,测定 $^{206}Pb/^{208}Pb$和 $^{203}Tl/^{205}Tl$的信号值。在优化的螯合树脂分析条件和仪器分析条件下,对几类膨化食品进行测试;每种样品做平行样 3份,对其中的铅进行测定。

2 结 果

2.1 同位素比值测定 根据同位素稀释法的原理,由于同位素比值是影响测定准确度的最重要的因素,因此,在测定中必须要求同位素比值恒定。随着洗脱体积的增加,$^{206}Pb/^{208}Pb$的比值能基本稳定在(0.719 7 ±0.015 6)范围内,由此可保证实验的准确性。

2.2 铅螯合离子交换条件的优化

2.2.1 消解液在交换柱上富集铅的 pH值 因为在不同 pH值的情况下,D401螯合阳离子树脂对铅的保留效果不同,这就需要对消解液 pH值进行优化,以获得较高的保留效果。在 pH < 4时,氢离子会和铅离子竞争结合树脂;当 pH > 7时,铅离子会与 OH^-作用产生氢氧化物,这使得螯合阳离子树脂保留铅的效果变差。根据 D401出厂指标,当 pH在 4～6之间时对 2价阳离子保留效果好,在本实验中将消解液的酸度调节至 5,以此为介质酸度。

2.2.2 淋洗时间的选择 本实验采用水作为淋洗液,观察经不同时间水淋洗后的 D401树脂对消解液中铅的保留和样品中基体的去除情况。每隔 2 min采集淋洗液,测定其中的钙、镁、铁、铅离子。结果表明,水淋洗时间选择 10 min左右时大量基体杂质已被去除。而水淋洗时间延长,铅的强度值略有下降。故实验选择水淋洗时间为 10 min。

2.2.3 洗脱液的选择 螯合在 D401树脂上的铅可用酸进行洗脱,常用的酸有 HCl和 HNO_3等。但考虑到减少在 ICP - MS测量过程中减少干扰,故选用 HNO_3作为洗脱液。实验中对不同浓度的稀 HNO_3洗脱效果进行比较,随着稀硝酸浓度的提高,洗脱效果逐渐增强。但是为了避免高浓度的 HNO_3对采样锥和截取锥的腐蚀,本实验采用 5%的稀硝酸作为洗脱液。在洗脱过程中,洗脱速度对洗脱效果有一定的影响。一般在填料紧密程度一致的情况下,洗脱速度越慢,洗脱效果越好。在本实验中,采用自然下滴的方法进行洗脱。洗脱速度约为 0.8 ml/min。

2.3 样品测定结果(表 1) 将 ID - ICP - MS方法测定结果与国家标准中的原子吸收光谱法(atomic absorption spectrometry, AAS)进行比较。结果表明,这 2种方法的准确度和精密度都很高。参考国家卫生标准(GB17401 - 2003)规定食品中铅含量不能超过 0.05 mg/kg的标准,这些膨化食品的铅含量

*基金项目: 上海市重点实验室建设项目(06DZ22024)

作者单位: 1. 上海交通大学医学院附属新华医院上海市儿科医学研究所上海市环境与儿童健康重点实验室,上海 200092; 2. 上海交通大学环境学院

作者简介: 余晓刚(1973 -),男,浙江慈溪人,主管技师,硕士在读,主要从事微量元素检测研究。

均未超标。

表 1 几种膨化食品的 D - ICP - MS与 AAS检测结果

样 品	D - ICP - MS (μg/kg)	相对标准偏差 (%)	AAS (μg/kg)
虾条	0.334 3	5.73	0.336 9
薯片	0.238 5	5.29	0.231 0
苹果片	0.259 1	3.75	0.260 4
麦烧	0.352 3	3.19	0.358 9
萨琪玛	0.285 4	5.34	0.278 8
爆米花	0.313 9	7.23	0.308 6

3 讨 论

目前测定食品中铅的方法比较多,如用二硫腙比色法及萃取分离 -原子吸收分光光度法、示波极谱法、阳极溶出伏安法等测定方法。这些方法大都具有操作复杂、灵敏度较低、且测定速度慢等缺点。本实验建立了用微波消解的方法消解膨化食品,并用螯合阳离子树脂 D401对消解液进行分离富集,并用 D - ICP - MS进行测定。结果表明,其具有准确度高、操作简便等优点,能有效除去基体物质的干扰。同时本方法测定了几种有代表性的膨化食品中铅的含量,并将所得结果与国家标准方法原子吸收光谱法进行比较。结果表明,这种方法准确性和重现性都很好,表明此方法能够用于复杂基质样品中微量铅的测定。

参考文献

[1] 李冰. 电感耦合等离子体质谱原理和应用 [M]. 北京:地质出版社, 2005: 122.
[2] 王萌, 张瑜, 丰伟悦, 等. 同位素稀释电感耦合等离子体质谱法测量鱼样中的总汞 [J]. 分析化学, 2007, 11(7): 945 - 948.
[3] 杨朝勇, 黄志勇, 赵丽, 等. 同位素稀释电感耦合等离子体质谱 (D - ICP - MS)测定植物与人发标准物质中的铅 [J]. 高等学校化学学报, 2002, 23(9): 1688 - 1691.
[4] 刘岭, 梁晓聪. 食品中铅的石墨炉原子吸收分光光度法测定 [J]. 中国公共卫生, 2005, 21(9): 1149.

收稿日期: 2008-09-12 (王奕编校)

文章编号: 1001-0580(2009)05-0627-02 中图分类号: Q 55 文献标志码: A

【实验研究】

阿维菌素对大鼠小脑神经代谢酶影响*

任锐[1],李本长[1],郑晶[2],陆艳[1],甘铁儿[1]

摘 要: **目的** 探讨阿维菌素对大鼠毒性作用特点和神经毒性作用机制。**方法** 成年 Wistar大鼠 72只,雌雄各半,随机分为 3组。经口灌胃给予阿维菌素原药,剂量分别为 5, 2.5 mg/kg和阴性对照组 (溶剂对照);隔日染毒共 3次,在染毒后 7, 14和 21 d测定动物体重、小脑的脏器系数,小脑中乳酸脱氢酶 (LDH)、谷氨酰胺合成酶 (GS)、肌酸激酶 (CK)以及钙调神经磷酸酶 (CaN)活力。**结果** 阿维菌素染毒后对大鼠体重增长和小脑脏器系数无影响,但可引起运动失调;染毒后 21 d时,5.0 mg/kg组大脑皮层中 LDH、GS、CK以及 CaN活力分别为 (1.508 ±0.084), (299.849 ±33.563) U/(g·prot), (7.635 ±0.377) U/ml, (0.699 ±0.043) μmolpi/(mg·pro),与对照组比较 LDH活力无明显改变, GD、CK活力明显增加, CaN活力明显下降 (P <0.05)。**结论** 阿维菌素可以造成小脑内神经代谢酶活力改变而引起运动失调。

关键词: 阿维菌素;小脑;代谢酶;神经毒性

Effects of avermectine on nerve metabolic enzyme in cerebellum of rats REN Rui, LI Ben-chang, ZHENG Jing, et al
College of Public Health, Harbin Medical University (Harbin 150081, China)

Abstract: **Objective** To study the neurotoxicity effects of avermectine on the nerve metabolic enzyme in rat cerebellum. **Methods** Seventy-two Wistar rats were divided into 3 groups randomly and treated with avermcctine by gavage at doses of 2.5, 5.0 mg/kg for three times. The rats were executed at 7d, 14d and 21d and their body weight, cerebellum weight, organ body ratio, activity of the glutamine gynthetase (GS), lactic dehydrogenase (LDH), creatine kinase (CK) and the activity of calcineurin (CaN) in the cerebellum were detected. **Results** Avermectine had no influence on body weight and cerebellum body ratio. The activities of LDH, GS, CK and CaN in 5.0mg/kg group were 15.508 ±0.084, 299.849 ±33.563 U/g·rot, 7.635 ±0.377 U/ml, 0.699 ±0.043 Umolpi/mg·prot/hour, respectively at the end of treatment. Compared with the control group, the activities of GS and CK were increased and the activity of CaN was decreased. **Conclusion** Avermectine may cause ataxia by disturbing the activity of nerve metabolism enzyme in rats.

Key words: avermectine; cerebellum; metabolic enzyme; neurotoxicity

阿维菌素 (Avermectin)是一种新型抗生素类农药,由于其具有高效、低毒的特点,在当前农药市场中备受青睐。研究证实,阿维菌素可以使实验大鼠产生运动失调的中毒症状,但毒性作用机制不清楚。在神经毒性机制研究中,涉及到许多神经生化反应有关代谢酶,它们在神经代谢、神经递质传导和神经系统能量合成方面发挥着巨大的作用。本文主要研究阿维菌素对小脑神经系统代谢酶的影响,以探讨阿维菌素神经

*基金项目: 黑龙江省卫生厅资助课题 (2005093)
作者单位: 1. 哈尔滨医科大学公共卫生学院卫生毒理学教研室,哈尔滨 150081; 2. 黑龙江省疾病预防控制中心公共卫生检测所
作者简介: 任锐 (1975 -),女,黑龙江哈尔滨人,副教授,博士,主要从事神经毒理学研究工作。